

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154882

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C04B 38/06  
B01D 46/00  
B01D 53/86  
B01J 27/224  
B01J 35/04  
C04B 38/00  
F01N 3/02  
F01N 3/28

(21)Application number : 2000-350846

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 17.11.2000

(72)Inventor : TOMITA TAKAHIRO

ICHIKAWA SHUICHI

KAWASAKI SHINJI

SAKAI HIROAKI

(54) SILICON CARBIDE POROUS BODY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide-based porous body which can be inexpensively produced at a relatively low firing temperature although it contains fire resistant particles such as silicon carbon particles and has high thermal conductivity and improved oxidation resistance, resistance to acids, resistance to particulate reactivity and resistance to thermal impact.

SOLUTION: The silicon carbide-based porous body is a porous body comprising silicon carbide particles being an aggregate and metallic silicon and containing oxygen-containing phases on the surfaces or the peripheries of the silicon carbide particles and/or the metallic silicon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-154882

(P2002-154882A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)	
C 0 4 B 38/06		C 0 4 B 38/06	E	3 G 0 9 0
B 0 1 D 46/00	3 0 2	B 0 1 D 46/00	3 0 2	3 G 0 9 1
53/86	Z A B	B 0 1 J 27/224	A	4 D 0 4 8
B 0 1 J 27/224		35/04	3 0 1 P	4 D 0 5 8
35/04	3 0 1	C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z	4 G 0 1 9
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-350846(P2000-350846)

(22) 出願日 平成12年11月17日 (2000. 11. 17)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 富田 崇弘

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 市川 周一

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化珪素質多孔体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化珪素粒子のごとき耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が高く、耐酸化性、耐酸性、耐バティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性の向上がなされた炭化珪素質多孔体を提供する。

【解決手段】 骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有する多孔質であることを特徴とする炭化珪素質多孔体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、

該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有する多孔質であることを特徴とする炭化珪素質多孔体。

【請求項2】 含有する酸素量が0.03～15重量%である請求項1記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項3】 酸素を含む相が、非晶質及び／又は結晶質の $\text{SiO}_2$ もしくは $\text{SiO}$ である請求項1又は2に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項4】 強度をA(MPa)、ヤング率をB(GPa)としたときに、 $A/B \geq 1.3$

の関係を満足する請求項1～3のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項6】 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を酸素含有雰囲気中で仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、

本焼成することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項7】 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、

本焼成を行い、次いで、酸素含有雰囲気中で熱処理することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項8】 前記熱処理を、500～1400℃の温度範囲で実施する請求項7に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項9】 炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、

本焼成を行い、次いで、珪素と酸素を含む溶液を用いて、該炭化珪素粒子及び該金属珪素の表面をコートした後、熱処理することにより、

該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項10】 前記熱処理を、50～1400℃の温度範囲で実施する請求項9に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

【請求項11】 本焼成を1410～1600℃の温度範囲で実施する請求項6～10のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等に使用される炭化珪素質多孔体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルター、あるいは排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、多孔質のハニカム構造体が広く使用されている。また、このようなハニカム構造体の構成材料として、炭化珪素( $\text{SiC}$ )粒子のような耐火性粒子を使用することが知られている。

【0003】 具体的な関連技術として、例えば特開平6-182228号公報には、所定の比表面積と不純物含有量を有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている。

【0004】 一方、特開昭61-26550号公報には、易酸化性素材、又は易酸化性素材を含有する耐火組成物にガラス化素材を添加し、結合材とともに混合、混練及び成形し、成形した成形体を非酸化雰囲気中の炉内で裸焼成することを特徴とするガラス化素材含有耐火物の製造方法が、特開平8-165171号公報には、炭化珪素粉末に、有機バインダーと、粘土鉱物系、ガラス系、珪酸リチウム系の無機バインダーを添加して成形する炭化珪素成形体が、それぞれ開示されている。

【0005】 また、前記特開平6-182228号公報には、従来の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法として、骨材となる炭化珪素粒子にガラス質フラックス、あるいは粘土質などの結合材を加え成形した後、その成形体を前記結合材が溶融する温度で焼き固めて製造する方法も紹介されている。

【0006】 さらに、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報には、珪砂、陶磁器粉砕物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の金属酸化物、炭化珪素、窒化物、硼化物あるいはその他の耐火性材料等よりなる所定粒度に整粒された耐火性粒子が、水ガラス、フリット、釉薬等の耐火性結合材で多孔質の有底筒状体形成された高温用セラミックスフィルターについて、その好適な耐火性粒子平均径、耐火性粒子粒度分布、筒状体気孔率、筒状体平均細孔径、筒状体細孔容

積、筒状体隔壁肉厚等が開示されている。

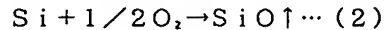
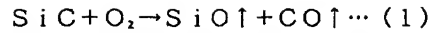
【0007】 前記特開平6-182228号公報に示される、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られるが、炭化珪素を蒸発させるには、非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留が低下するという問題があった。また、特開2000-218165号公報においては、多孔質炭化珪素焼結体の孔部内面に強度増加用のシリカ膜が形成されてなるハニカムフィルター、及びその製造方法が開示されている。しかしながら、当該ハニカムフィルターに関しては、十分な機械的強度を有しているが、製造コストや熱伝導率等において未だ解消されない問題点を有しており、これらの解決方法の提示が要望されている。

【0008】 一方、特開昭61-26550号公報や特開平6-182228号公報に示される、原料炭化珪素粉末をガラス質で結合させる手法は、焼成温度としては1000～1400℃と低くて済むが、例えばこの手法で作製された焼結体をディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるバティキュレート除去するためのディーゼルバティキュレートフィルター（DPF）の材料として用いる場合には、フィルター再生のため、フィルターに補集され堆積したバティキュレートを燃焼させようとする、熱伝導率が小さいために局所的な発熱が生じ破壊に至るといった問題点があった。

【0009】 さらに、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報に示されるフィルターは、多孔質ではあるものの、隔壁が5～20mmと厚い有底筒状体であり、自動車排気ガス浄化用フィルターのような高SV（空間速度）条件下には適用できなかった。

【0010】 上記問題点を解消すべく、本願発明者らは特願2000-113513明細書において、骨材である耐火性粒子、特に炭化珪素と金属珪素を含む多孔質ハニカム構造体、及びその製造方法を提示している。当該出願においては、比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が高く、十分に多孔質かつ高比表面積であるハニカム構造体が提示されている。

【0011】 ただし、特殊な使用環境や処理方法によっては、問題を生ずる場合も想定される。例えば、炭化珪素は低酸素分圧下で加熱すると、下記式（1）にしたがって酸化分解が進み、強度や耐酸化性が低下することが知られている。同様に、金属珪素も低酸素雰囲気下で加熱するとSiが揮発したり、下記式（2）のようにSiOが揮発することが知られている。またこれら気体状態のSiやSiOが酸化反応や炭化反応を起こすときには激しい発熱を伴うことも知られている。



【0012】 また、フィルター再生時において、バティキュレートの燃焼に際して酸素が消費されるために、当該フィルターは還元雰囲気下に晒されることになる。したがって、金属珪素で結合された構造を有する炭化珪素質のハニカムフィルターをDPFとして使用した後に再生した場合において、上記式（1）、及び（2）に示すような低酸素分圧下での酸化反応が起こる可能性があり、特に金属珪素の酸化による急激な温度上昇に伴ってフィルターの破壊等の不具合が発生する恐れがあった。

【0013】 さらに、金属珪素は表面に酸化皮膜がない場合には酸に溶解し易いといった傾向にある。したがって、金属珪素を構成要素として含有する焼結体をDPFとして用いた場合、当該焼結体は燃料中に含有する硫黄分等の燃焼により発生した酸性ガス雰囲気下に晒されるために、金属珪素の溶解に起因して破壊等の不具合が発生する恐れがあった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、炭化珪素粒子のごとき耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、熱伝導率が高く、耐酸化性、耐酸性、耐バティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性の向上がなされた炭化珪素質多孔体、及び目封じ等の処理により自動車排気ガス浄化用のフィルターとして、あるいは触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できるハニカム構造体、並びに前記ハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含み、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有する多孔質であることを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

【0016】 本発明においては、含有する酸素量が0.03～15重量%であることが好ましく、酸素を含む相が、非晶質及び／又は結晶質のSiO<sub>2</sub>もしくはSiOであることが好ましく、また、強度をA（MPa）、ヤング率をB（GPa）としたときに、A/B≥1.3の関係を満足することが好ましい。

【0017】 また、本発明によれば、上記いずれかの炭化珪素質多孔体により構成されることを特徴とするハニカム構造体が提供される。

【0018】 一方、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を酸素含有雰囲気下で仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けて

なる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

【0019】 また、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成を行い、次いで、酸素含有雰囲気中で熱処理することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

【0020】 前記本発明においては、熱処理を500～1400℃の温度範囲で実施することが好ましい。

【0021】 さらに、本発明によれば、炭化珪素粒子原料に、金属珪素と有機バインダーを添加して混合した後、所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成を行い、次いで、珪素と酸素を含む溶液を用いて、該炭化珪素粒子及び該金属珪素の表面をコートした後、熱処理することにより、該炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けてなる炭化珪素質多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。前記本発明においては、熱処理を、50～1400℃の温度範囲で実施することが好ましい。

【0022】 なお、上述してきた本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、本焼成を1410～1600℃の温度範囲で実施することが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0024】 本発明の炭化珪素質多孔体は、骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含んでいるので、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストを抑えるとともに歩留を向上させることができる。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用したことにより、耐火性粒子の結合にガラス質を利用した従来の構造体に比して高い熱伝導率を有するので、例えばDPFに使用した場合において、フィルター再生のために堆積したバティキュレート燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な温度上昇が生じない。

【0025】 また、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有するために、DPFとして使用されるような低酸素雰囲気下で高温に晒された場合においても、炭化珪素や金属珪素の酸化分解が抑制される。すなわち、本発明の炭化珪素質多孔体に

おいては耐酸化性が向上しているために、フィルター再生時の炭化珪素や金属珪素の酸化反応などによる発熱でフィルターが損傷されるようなことはない。また、酸素を含む相は炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面に存在するだけでなく、表面の周辺に存在することによっても上記の効果を示す。

【0026】 さらに、本発明の炭化珪素質多孔体に含まれる酸素量は0.03～15重量%であることが好ましく、0.5～10重量%であることがさらに好ましく、1.0～8.0重量%であることが特に好ましい。酸素量が0.03重量%未満である場合、酸化皮膜がほとんどない状態になるため、炭化珪素あるいは金属珪素自身の酸化反応が起こり易くなるとともに、酸性ガス等による金属珪素の溶解に起因したフィルターの損壊等が発生する場合もあるために好ましくない。逆に酸素量が15重量%を超える場合は、金属珪素が酸化して炭化珪素粒子の結合部がSiO<sub>2</sub>となり、それに起因して熱伝導率が低下するために好ましくない。なお、本発明のハニカム構造体をDPFとして使用する場合、フィルター再生時の局所的な温度上昇を回避する観点から、その熱伝導率は概ね10W/mK以上であればよい。

【0027】 また、本発明の炭化珪素質多孔体においては、酸素を含む相が非晶質及び／又は結晶質のSiO<sub>2</sub>もしくはSiOであることが好ましい。これらの組成からなる相を炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面もしくは周辺に有することにより、耐酸化性、耐酸性、耐バティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性の向上が効果的になされる。

【0028】 なお、本発明の炭化珪素質多孔体は、その強度をA(MPa)、ヤング率をB(GPa)としたときに、 $A/B \geq 1.3$ の関係を満足することが好ましく、 $A/B \geq 1.4$ の関係を満足することがさらに好ましく、 $A/B \geq 1.45$ の関係を満足することが特に好ましい。 $A/B$ が1.3未満である場合には、耐熱衝撃性に劣るために好ましくない。すなわち、当該数値範囲に規定した本発明の炭化珪素質多孔体は、耐熱衝撃性に優れている。

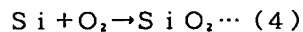
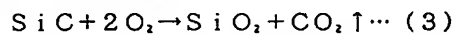
【0029】 一方、本発明に係るハニカム構造体は、上述してきた本発明の炭化珪素質多孔体から構成されていることを特徴としている。当該ハニカム構造体は、その構成材料である炭化珪素質多孔体の特性を反映し、優れた耐酸化性、耐酸性、耐バティキュレート反応性、耐熱衝撃性を有している。さらに、本発明のハニカム構造体は、特公昭61-13845号公報や特公昭61-13846号公報に示されるような厚壁の有底筒状体ではなく、多孔質のハニカム構造体であるので、ディーゼルエンジンから排出されるバティキュレートを捕集除去するためのDPFや、触媒担体等として高SV条件下で使用できる。

【0030】 次に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造

方法について説明する。本発明の炭化珪素質多孔体を製造するにあたっては、まず、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合して調合粉を得る。あるいは、形状をハニカム構造体とする場合には、炭化珪素粒子原料に金属珪素と有機バインダーとを添加して混合及び混練し、成形用の坯土を得る。なお、炭化珪素粒子や金属珪素に用いる原料には、Fe、Al、Caなどの微量の不純物を含有するケースがあるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄などの化学的な処理を施して精製したものを用いてもよい。また、ハニカム構造体をフィルターとして使用する場合には、気孔率を高める

【0031】 前記調合粉あるいは坯土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を酸素含有雰囲気中で仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行うことにより、酸素を含む相が炭化珪素粒子及び金属珪素の表面もしくはその周辺に形成されてなる所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造することができる。

【0032】 したがって、前記の如く、酸素含有雰囲気中で仮焼することにより、例えば下記式（3）あるいは（4）にしたがって酸化反応が進行し、シリカの酸化皮膜が形成される。



【0033】 次に、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法の別の例を説明する。すなわち、前記調合粉あるいは坯土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行い、さらに酸素含有雰囲気中で熱処理を実施することによっても、酸素を含む相が炭化珪素粒子及び金属珪素の表面もしくはその周辺に形成されてなる所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造することができる。

【0034】 なお、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、前記酸素含有雰囲気下で実施する熱処理は500～1400℃とすることが好ましく、550～1350℃とすることがさらに好ましく、600～1300℃とすることがさらに好ましい。500℃未満の場合は、酸素を含む相の形成が不十分であり、逆に、1400℃を超える場合は、金属珪素の融点に近くなり、所定の形状を保てない場合があるために好ましくない。したがって、当該温度範囲に規定した本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法によれば、酸素を含む相を炭化珪素粒子及び金属珪素の表面に効果的に形成することが可能である。

【0035】 次に、本発明に係る炭化珪素質多孔体の製造方法のさらに別の例を説明する。すなわち、前記調合粉あるいは坯土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の

有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行い、さらに珪素と酸素を含む溶液を用いて、成形体を構成する前記炭化珪素粒子及び前記金属珪素の表面をコートする。次いで熱処理を行うことにより、酸素を含む相が炭化珪素粒子及び金属珪素の表面もしくはその周辺に形成されてなる所定の形状を有する炭化珪素質多孔体を製造することができる。したがって、酸化反応によって酸素を含む相を設ける手法と異なり、珪素と酸素を含むコート液を用いることによっても、目的とする炭化珪素質多孔体を製造することができる。

【0036】 このとき用いる、珪素と酸素を含む液体は、例えばシリコンアルコキシド、シリカゾル、又は、水ガラス等を主成分とするものを採用することができ、必要に応じてこれらを混合して使用してもよい。また、コート後の熱処理は、50℃～1400℃で10分～4週間行えばよい。コートすることによって設ける酸素を含む相の厚さは、液体の珪素濃度を調整することによって適宜コントロールすることができる。又は、液体への浸漬と乾燥を繰り返し行うことによって相の厚さを厚くすることも可能である。さらには、液体中から被コート体を取り出す速度を調整することによっても、相の厚さをコントロールすることができる。

【0037】 また、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、本焼成後の炭化珪素粒子及び金属珪素の表面をコートした後に実施する熱処理を、50～1400℃で実施することが好ましく、100～1300℃で実施することがさらに好ましく、150～1200℃で実施することがさらに好ましい。50℃未満の場合は、炭化珪素粒子及び金属珪素の表面に酸素を含む相が十分に形成されるまでに長時間を要し、逆に、1400℃を超える場合は、金属珪素の融点に近くなり、所定の形状を保てない場合があるために好ましくない。したがって、当該温度範囲に規定した本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法は、酸素を含む相を炭化珪素粒子及び金属珪素の表面に効果的に形成することが可能である。

【0038】 なお、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法においては、仮焼は金属珪素が溶融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、150～700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/hr以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、さらに複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、さらに複数区間の場合には、互いに速度を同じにしても異ならせてもよい。

【0039】 耐火性粒子が金属珪素で結合された組織

10

20

30

40

50

を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。金属珪素の融点は $1410^{\circ}\text{C}$ であるので、本焼成の際の焼成温度は $1410^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが好ましい。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。ただし、 $1600^{\circ}\text{C}$ を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては $1410\sim 1600^{\circ}\text{C}$ が適当であり、 $1420\sim 1580^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

【0040】なお、前記の特開平6-182228号公報、及び特開2000-218165号公報に示される再結晶法を用いた製造方法は、炭化珪素粒子同士で結合するために高い熱伝導率の焼結体を得られるが、先に述べたように蒸発凝縮という機構で焼結するので、炭化珪素を蒸発させるために、本発明の製造方法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭化珪素焼結体を得るためには少なくとも $1800^{\circ}\text{C}$ 以上、通常は $2000^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で焼成する必要がある。これに対し、本発明に係る炭化珪素質多孔体は、構成要素である炭化珪素粒子が、同じく構成要素である金属珪素を介して結合しているという点が上記従来の炭化珪素焼結体とは全く異なる。すなわち、金属珪素が結合材として機能しているために、炭化珪素質多孔体の強度を $A(\text{MPa})$ 、ヤング率を $B(\text{GPa})$ としたときに、 $A/B \geq 1.3$ の式関係が達成される。すなわち、上記従来の炭化珪素焼結体では $A/B \geq 1.3$ の式関係が達成されないこととなるため、本発明に係る炭化珪素質多孔体、及びその製造方法は、製造コストに関しても配慮がなされているとともに、耐熱衝撃性にも優れた炭化珪素質多孔体、並びにそれを構成材料とするハニカム構造体を提供することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】（実施例1）平均粒径 $32.6\mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ 原料粉末と、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の金属 $\text{Si}$ 粉末とを、重量比で $80:20$ の組成となるように配合し、この粉末 $100$ 重量部に対して、有機バインダーとしてメチルセルロース $6$ 重量部、界面活性剤 $2.5$ 重量部、及び水 $24$ 重量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坯土を得た。得られた坯土を、押出成形機にて外径 $45\text{mm}$ 、長さ $120\text{mm}$ 、隔壁厚さ $0.43\text{mm}$ 、セル密度 $100$ セル/平方インチ（ $16$ セル/ $\text{cm}^2$ ）のハニカム形状に成形した。

【0043】このハニカム成形体を低酸素雰囲気、 $550^{\circ}\text{C}$ で3時間、脱脂のための仮焼を行った後、減圧した非酸化雰囲気において $1450^{\circ}\text{C}$ で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。また、X線回折にて結晶相を同定したところ、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 及びわずかな $\text{SiO}_2$ からなっていることが確

認された。

【0044】（実施例2）成形までは前記実施例1と同様に行った。このハニカム成形体を、空気をフローしながら $550^{\circ}\text{C}$ で5時間保持後、そのままフローするガス種を $\text{Ar}$ に切り替えて $1100^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、脱脂のための仮焼を行った。その後、 $\text{Ar}$ 雰囲気において $1450^{\circ}\text{C}$ で2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。また、X線回折にて結晶相を同定したところ、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{SiO}_2$ からなっていることが確認された。

【0045】（実施例3～9）成形までは前記実施例1と同様に行った。このハニカム成形体を低酸素雰囲気において $550^{\circ}\text{C}$ で3時間脱脂のための仮焼を行った後、減圧した非酸化雰囲気において $1450^{\circ}\text{C}$ にて2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。

【0046】次に、この焼結体を大気中において $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で2～24時間熱処理を行った。なお、熱処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、またX線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{SiO}_2$ からなっていることが確認された。

【0047】（実施例10～15）成形までは前記実施例1と同様に行った。このハニカム成形体を低酸素雰囲気において $550^{\circ}\text{C}$ で3時間脱脂のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において $1450^{\circ}\text{C}$ にて2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。

【0048】次に、この焼結体を大気中において $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で2～24時間熱処理を行った。なお、熱処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、またX線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{SiO}_2$ からなっていることが確認された。

【0049】（実施例16、17）焼成までを前記実施例3～9と同様に行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。次に、この焼結体をシリカゾル（4重量%又は20重量%の $\text{SiO}_2$ ）に浸漬し、ゆっくりと取り出すことによって焼結体にシリカゾルをコートした。続いて、大気中で $750^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理を行って、シリカコート処理を施した多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。

【0050】この焼結体は、シリカコート処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、またX線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{SiO}_2$ からなっていることが確認された。

【0051】（比較例1）成形までは前記実施例1と同様に行った。このハニカム成形体を、減圧した非酸化雰囲気中で $550^{\circ}\text{C}$ で5時間保持後、そのまま $1450^{\circ}\text{C}$ で



2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。また、X線回折にて結晶相を同定したところ、SiC及びSiからなっていることが確認された。

【0052】(比較例2) 焼成までを前記実施例10～15と同様に行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。次に、この焼結体を大気中において1410℃で4時間熱処理を行った。なお、熱処理前後でマクロ的及びミクロ的にもハニカム構造に変化はなく、またX線回折にて処理後の結晶相を同定したところ、SiC及びSiO<sub>2</sub>からなっていることが確認された。

【0053】(物理特性試験) 上記実施例1～17、及び比較例1、2において作製した各焼結体について試験片を切り出し、不活性ガス融解・赤外線吸収法にて酸素量を測定した。また、前記試験片について材料試験機を用い、室温条件下での3点曲げ試験によって強度を、静的弾性率試験法により、荷重と変位量との関係からヤング率を測定し、強度/ヤング率比を算出した。さらに、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を、また、10重量\*

\*%硫酸に80℃で50時間浸漬したときの重量変化から酸溶出量をそれぞれ測定・算出し、結果を表1に示した。なお、表1中、「製造方法の特徴的プロセス」とは、実施例1～17及び比較例2に関しては、酸素を含む相を形成する工程のことであり、比較例1に関しては、仮焼・焼成工程のことである。

【0054】 また、前記試験片を、低酸素雰囲気下として高純度Heの流通雰囲気下において1400℃まで昇温して、Siの揮発及び酸化反応性を目視観察した。なお、このときの判定基準は、金属珪素の酸化が起こると白く変色するため、試験片が白く変色した場合には反応が起きたと判断して「あり」、変色しなかった場合には反応が起きなかったと判断して「なし」として、結果を表1に示した。また図1に、ハニカム構造体に含まれる酸素量に対する強度/ヤング率比をプロットしたグラフを、図2に、ハニカム構造体に含まれる酸素量に対する熱伝導率をプロットしたグラフを示した。

【0055】

【表1】

	製造方法の特徴的プロセス	酸素量[wt%]	強度[MPa]/ヤング率[GPa]比	酸溶出量[wt%]	熱伝導率[W/mK]	Siの揮発および酸化反応
実施例1	低酸素雰囲気仮焼	0.03	1.3	0	17	なし
実施例2	空気フロー仮焼	1.4	1.5	0	14	なし
実施例3	焼成後熱処理: 1000℃×2hr	0.5	1.7	0	13	なし
実施例4	焼成後熱処理: 1000℃×6hr	1.3	1.7	0	15	なし
実施例5	焼成後熱処理: 1100℃×6hr	1.6	1.6	0	14	なし
実施例6	焼成後熱処理: 1200℃×6hr	2.8	1.5	0	15	なし
実施例7	焼成後熱処理: 1200℃×12hr	3.4	1.5	0	19	なし
実施例8	焼成後熱処理: 1200℃×24hr	5.5	1.5	0	12	なし
実施例9	焼成後熱処理: 1300℃×6hr	4.5	1.7	0	15	なし
実施例10	焼成後熱処理: 1000℃×6hr	3.0	1.7	0	11	なし
実施例11	焼成後熱処理: 1100℃×6hr	3.3	1.8	0	13	なし
実施例12	焼成後熱処理: 1200℃×6hr	4.2	1.6	0	11	なし
実施例13	焼成後熱処理: 1200℃×12hr	5.8	1.9	0	11	なし
実施例14	焼成後熱処理: 1200℃×24hr	9.4	1.8	0	10	なし
実施例15	焼成後熱処理: 1300℃×6hr	5.6	1.8	0	11	なし
実施例16	コート溶液組成: SiO <sub>2</sub> 20wt%	1.0	1.6	0	14	なし
実施例17	コート溶液組成: SiO <sub>2</sub> 4wt%	0.54	1.5	0	16	なし
比較例1	減圧仮焼・焼成	<0.01 *1	1.2	0.2	17	あり
比較例2	焼成後熱処理: 1410℃×4hr	19.0	1.8	0	3	なし

\*1: 検出限界以下

【0056】 表1から分るように、炭化珪素粒子及び/又は金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を設けることで、耐酸化性は向上した。また、表1及び図1から分るように、強度/ヤング率比も向上した。なお表1より、耐酸性に関しては、ハニカム構造体に含まれる酸素量にかかわらず問題のないものであることを確認することができる。

【0057】 一方、表1及び図2から明らかなように、ハニカム構造体に含まれる酸素量の増加とともに、熱伝導率は低下する傾向にある。酸素量が0.03重量%未満の場合には、酸化皮膜がほとんどない状態になるため炭化珪素あるいは金属珪素自身の酸化反応が生起さ

れ、また酸溶液への溶解も微量ながら確認された。逆に、ハニカム構造体に含まれる酸素量が15重量%を超える場合は、熱伝導率の低下が確認された。これは、金属珪素が酸化され、炭化珪素粒子の結合部がSiO<sub>2</sub>となったことに起因すると考えられる。

【0058】 さらに、図1に示す強度/ヤング率比に注目すると、ハニカム構造体に含まれる酸素量が0.5重量%以上である場合において、強度/ヤング率比が1.5を超えるため、当該酸素量は0.5重量%以上であることがさらに好ましい。逆に、図2に示すように、当該酸素量が15重量%を超える場合は金属珪素が酸化され、炭化珪素粒子同士の結合部がSiO<sub>2</sub>となること



で熱伝導率が低下したものと考えられる。ここで、熱伝導率が $10\text{ W/mK}$ 以下であると、DPFとして使用した場合に発生する熱応力が著しく大きくなるため、ハニカム構造体の破損等の不具合が発生する恐れがある。したがって、当該酸素量は $10$ 重量%以下であることがさらに好ましい。

【0059】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の炭化珪素質多孔体、及びハニカム構造体は、炭化珪素粒子のとき耐火性粒子を含みながらも、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができるので、製造コストを抑えるとともに歩留まりも向上し、安価に提供することができる。また、炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を有しているために、高い熱伝導率を有するとともに耐酸化性、耐酸性、耐バティキュレート反応性、及び耐熱衝撃性等の向上がなされており、例えばDPFに使用した場合におい

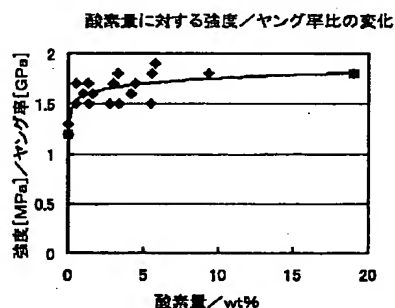
＊て、フィルター再生のために堆積したバティキュレートを燃焼させても、フィルターを損傷させるような局所的な発熱を生ずることがなく、さらに、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できる。さらに、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法は、所定の工程及び条件によって、炭化珪素粒子及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を好適に形成することができる。

10 【図面の簡単な説明】

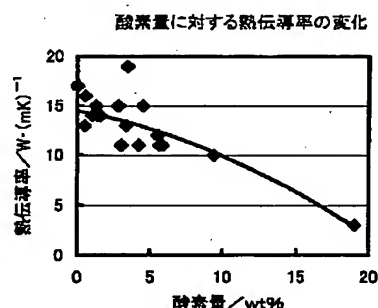
【図1】 ハニカム構造体に含まれる酸素量（重量%）に対する強度（MPa）／ヤング率（GPa）比をプロットしたグラフである。

【図2】 ハニカム構造体に含まれる酸素量（重量%）に対する熱伝導率（ $\text{W} \cdot (\text{mK})^{-1}$ ）をプロットしたグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C04B 38/00  
F01N 3/02  
3/28

識別記号

304  
301  
301

F I

F01N 3/02  
3/28  
B01D 53/36

テーマコード(参考)

301B 4G069  
301P  
ZABC

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(72)発明者 阪井 博明

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

F ターム(参考) 3G090 AA02  
3G091 AB01 AB13 BA39 GA07 GA16  
GB17X  
4D048 AA21 AB01 BA05X BA05Y  
BA06X BA06Y BB02  
4D058 JA32 JB06 SA08  
4G019 GA04  
4G069 AA01 AA08 AA11 BB15A  
BB15B BD04A BD04B BD05A  
BD05B CA03 DA05 EA18  
EB01 EC26 FB30 FB67

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154882

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

---

(51)Int.Cl.

C04B 38/06  
B01D 46/00  
B01D 53/86  
B01J 27/224  
B01J 35/04  
C04B 38/00  
F01N 3/02  
F01N 3/28

---

(21)Application number : 2000-350846

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 17.11.2000

(72)Inventor : TOMITA TAKAHIRO  
ICHIKAWA SHUICHI  
KAWASAKI SHINJI  
SAKAI HIROAKI

---

(54) SILICON CARBIDE POROUS BODY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon carbide-based porous body which can be inexpensively produced at a relatively low firing temperature although it contains fire resistant particles such as silicon carbon particles and has high thermal conductivity and improved oxidation resistance, resistance to acids, resistance to particulate reactivity and resistance to thermal impact.

SOLUTION: The silicon carbide-based porous body is a porous body comprising silicon carbide particles being an aggregate and metallic silicon and containing oxygen-containing phases on the surfaces or the peripheries of the silicon carbide particles and/or the metallic silicon.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nature porous body of silicon carbide characterized by being the porosity which has the phase which contains oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon including the silicon carbide particle and metal silicon used as the aggregate.

[Claim 2] The nature porous body of silicon carbide according to claim 1 whose amount of oxygen to contain is 0.03 - 15 % of the weight.

[Claim 3] The nature porous body of silicon carbide according to claim 1 or 2 whose phase containing oxygen is SiO<sub>2</sub> of an amorphous substance and/or a crystalline substance, or SiO.

[Claim 4] The nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 1-3 which satisfy the relation of  $A/B \geq 1.3$  when reinforcement is set to A (MPa) and Young's modulus is set to B (GPa).

[Claim 5] The honeycomb structure object characterized by being constituted by any 1 term of claims 1-4 by the nature porous body of silicon carbide of a publication.

[Claim 6] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide which fabricates in a predetermined configuration after adding metal silicon and an organic binder in a silicon-carbide particle raw material and mixing in it, and is characterize by to obtain the nature porous body of silicon carbide which comes to prepare the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon-carbide particle and/or this metal silicon by carrying out actual baking after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid in an oxygen content ambient atmosphere and removing the organic binder in this Plastic solid.

[Claim 7] After adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material and mixing in it, it fabricates in a predetermined configuration, and this baking is performed, after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid. Subsequently The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by obtaining the nature porous body of silicon carbide which comes to prepare the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon by heat-treating in an oxygen content ambient atmosphere.

[Claim 8] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide according to claim 7 of carrying out said heat treatment in a 500-1400-degree C temperature requirement.

[Claim 9] After adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material and mixing in it, it fabricates in a predetermined configuration, and this baking is performed, after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid. Subsequently After carrying out the coat of the front face of this silicon carbide particle and this metal silicon using the solution containing silicon and oxygen, by heat-treating The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by obtaining the nature porous body of silicon carbide which comes to prepare the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon.

[Claim 10] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide according to claim 9 of carrying out said heat treatment in a 50-1400-degree C temperature requirement.

[Claim 11] The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide given in any 1 term of claims 6-10 which carry out this baking in a 1410-1600-degree C temperature requirement.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nature porous body of silicon carbide used for a filter, catalyst support, etc. for motor exhaust purification, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous honeycomb structure object is widely used as catalyst support for supporting the catalyst component which purifies the filter for carrying out uptake removal of the particulate matter contained in dust-containing fluid like diesel-power-plant exhaust gas, or the harmful matter in exhaust gas. Moreover, using a fireproof particle like a silicon carbide (SiC) particle as a component of such a honeycomb structure object is known.

[0003] As a concrete related technique, the silicon carbide powder which has a predetermined specific surface area and a predetermined impurity content is used as a start raw material, and the nature catalyst support of porosity silicon carbide of the honeycomb structure calcinated and acquired by the configuration of a request of this after shaping and desiccation in a 1600-2200-degree C temperature requirement is indicated by JP,6-182228,A.

[0004] A vitrification material adds to the fireproof constituent which, on the other hand, contains an easy-oxidizable material or an easy-oxidizable material in JP,61-26550,A, and the silicon-carbide Plastic solid with which the manufacture approach of the vitrification material content refractories characterized by to carry out nakedness baking of the Plastic solid mixed, kneaded, and fabricated and fabricated in the furnace of a non-oxidizing atmosphere adds and fabricates an organic binder and the inorganic binder of a clay mineral system, textile glass yarn, and a silicic-acid lithium system to silicon-carbide powder at JP,8-165171,A is indicated with binding material, respectively.

[0005] Moreover, after adding and fabricating binding material, such as glassiness flux or argillaceous, to the silicon carbide particle used as the aggregate as the manufacture approach of the conventional porosity silicon carbide sintered compact, the method of burning, hardening and manufacturing the Plastic solid at the temperature which said binding material fuses is also introduced to said JP,6-182228,A.

[0006] furthermore, to JP,61-13845,B and JP,61-13846,B Silica sand, a pottery grinding object, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, the metallic oxide of ZrO<sub>2</sub> grade, The fireproof particle by which the particle size regulation was carried out to the predetermined grain size which consists of silicon carbide, a nitride, boride, or other fireproof ingredients The suitable fireproof particle pitch diameter, fireproof particle particle size distribution, tube-like object porosity, tube-like object average pore size, tube-like object pore volume, tube-like object septum thickness, etc. are indicated about the high-temperature-service ceramic filter formed in the porous cylinder-like-object-with-base-like object with fireproof binding material, such as water glass, a frit, and a cover coat.

[0007] Although a silicon carbide component evaporates from a silicon carbide particle front face, the neck section grows because this condenses in the contact section between particles (neck section), and an integrated state is obtained with the sintering gestalt (necking) by the recrystallization reaction of the silicon carbide powder itself shown in said JP,6-182228,A In order for this to have to cause cost quantity since a very high burning temperature is required, and to evaporate silicon carbide and to have to carry out elevated-temperature baking of the ingredient with a high coefficient of thermal expansion, there was a problem that a baking yield fell. Moreover, in JP,2000-218165,A, the honeycomb filter with which it comes to form the silica film for an increment on the strength in the pore inside of a porosity silicon carbide sintered compact, and its manufacture approach are indicated. However, although it has sufficient mechanical strength about the honeycomb filter concerned, it has the trouble which is not yet canceled in a manufacturing cost, thermal

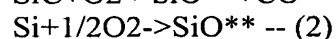
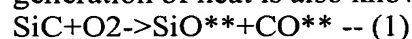
conductivity, etc., and presentation of these solution approaches is demanded.

[0008] The technique of on the other hand combining the coal-for-coke-making-sized silicon powder shown in JP,61-26550,A or JP,6-182228,A by glassiness Although it is low and ends with 1000-1400 degrees C as a burning temperature for example, in using as an ingredient of the diesel particulate filter (DPF) for removing the particulate contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant in the sintered compact produced by this technique When it was going to burn the particulate which the collection was carried out to the filter and deposited for filter playback, since thermal conductivity was small, local generation of heat arose and there was a trouble of resulting in destruction.

[0009] Furthermore, although the filter shown in JP,61-13845,B and JP,61-13846,B was porosity, septa are 5-20mm and a thick cylinder-like-object-with-base-like object, and were not able to apply it to the bottom of a high SV (space velocity) condition like the filter for motor exhaust purification.

[0010] Invention-in-this-application persons have presented the porosity honeycomb structure object containing the fireproof particle which is the aggregate especially silicon carbide, and metal silicon, and its manufacture approach in 2000 to application-for-patent 113513 specification that the above-mentioned trouble should be canceled. In the application concerned, while being able to manufacture cheaply with a comparatively low burning temperature, thermal conductivity is high and the honeycomb structure object which are fully porosity and high specific surface area is shown.

[0011] However, it is assumed also when producing a problem depending on a special operating environment and a special art. For example, if silicon carbide is heated by the hypoxia part draft, oxidative degradation progresses according to the following type (1), and it is known that reinforcement and oxidation resistance will fall. Similarly, if metal silicon is also heated under a hypoxia ambient atmosphere, Si will volatilize, or it is known that SiO will volatilize like the following formula (2). Moreover, when Si and SiO of these gaseous states cause oxidation reaction and a carbonization reaction, being accompanied by intense generation of heat is also known.



[0012] Moreover, since oxygen is consumed on the occasion of particulate combustion at the time of filter playback, the filter concerned will be exposed to the bottom of reducing atmosphere. Therefore, when it reproduced after using as DPF the honeycomb filter of the quality of silicon carbide which has the structure combined with metal silicon, the oxidation reaction by the above-mentioned formula (1) and the hypoxia part draft as shown in (2) might occur, and there was a possibility that faults, such as destruction of a filter, might occur in connection with the rapid temperature rise especially by oxidation of metal silicon.

[0013] Furthermore, metal silicon is in the inclination to be easy to dissolve in an acid, when there is no oxide film in a front face. Therefore, when the sintered compact which contains metal silicon as a component was used as DPF, since the sintered compact concerned was exposed to the bottom of the sour-gas ambient atmosphere generated by combustion of the sulfur content contained in a fuel, it had a possibility that it might originate in the dissolution of metal silicon and faults, such as destruction, might occur.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Though this invention is made in view of such a conventional situation and the fireproof particle like a silicon carbide particle is included, while being able to manufacture cheaply with a comparatively low burning temperature By processing of the nature porous body of silicon carbide by which the heat conductivity was high and improvement in oxidation resistance, acid resistance, particulate-proof reactivity, and thermal shock resistance was made, \*\*\*\*\*, etc., as a filter for motor exhaust purification Or it aims at providing with the manufacture approach of said honeycomb structure object the honeycomb structure object which can be suitably used also under high SV conditions as catalyst support etc., and a list.

[0015]

[Means for Solving the Problem] That is, according to this invention, the nature porous body of silicon carbide characterized by being the porosity which has the phase which contains oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon is offered including the silicon carbide particle and metal silicon used as the aggregate.

[0016] In this invention, when it was desirable that it was SiO<sub>2</sub> of a crystalline substance or SiO, and reinforcement is set to A (MPa) and it sets Young's modulus to B (GPa), it is desirable that it is desirable that the amount of oxygen to contain is 0.03 - 15 % of the weight, and the phase containing oxygen is amorphous and/or to satisfy the relation of A/B ≥ 1.3.

[0017] Moreover, according to this invention, the honeycomb structure object characterized by being constituted by the nature porous body of silicon carbide of one of the above is offered.

[0018] After adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material and mixing in it on the other hand according to this invention, After fabricating in a predetermined configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid in an oxygen content ambient atmosphere and removing the organic binder in this Plastic solid, by carrying out actual baking The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by obtaining the nature porous body of silicon carbide which comes to prepare the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon is offered.

[0019] After according to this invention adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material and mixing in it, it fabricates in a predetermined configuration, and this baking is performed, after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid. Moreover, subsequently By heat-treating in an oxygen content ambient atmosphere, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by obtaining the nature porous body of silicon carbide which comes to prepare the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon is offered.

[0020] In said this invention, it is desirable to heat-treat in a 500-1400-degree C temperature requirement.

[0021] After according to this invention adding metal silicon and an organic binder in a silicon carbide particle raw material and mixing in it, it fabricates in a predetermined configuration, and this baking is performed, after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in this Plastic solid. Furthermore, subsequently After carrying out the coat of the front face of this silicon carbide particle and this metal silicon using the solution containing silicon and oxygen, by heat-treating The manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide characterized by obtaining the nature porous body of silicon carbide which comes to prepare the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of this silicon carbide particle and/or this metal silicon is offered. In said this invention, it is desirable to heat-treat in a 50-1400-degree C temperature requirement.

[0022] In addition, in the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention mentioned above, it is desirable to carry out this baking in a 1410-1600-degree C temperature requirement.

[0023]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although the gestalt of operation of this invention is explained, this invention is the range which is not limited to the gestalt of the following operations and does not deviate from the meaning of this invention, and it should be suitably understood based on this contractor's usual knowledge that modification of a design, amelioration, etc. are added.

[0024] Since the silicon carbide particle and metal silicon used as the aggregate are included, the nature porous body of silicon carbide of this invention can be sintered with a comparatively low burning temperature at the time of the manufacture, and it can raise a yield while it holds down a manufacturing cost. Moreover, even if it burns the particulate deposited for filter playback when it is used, for example for DPF since it has high thermal conductivity as compared with the conventional structure which used glassiness for association of a fireproof particle by having used metal silicon for association of the silicon carbide particle which is a fireproof particle, a local temperature rise which damages a filter does not arise.

[0025] Moreover, since it has a phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of a silicon carbide particle and/or metal silicon, when exposed to an elevated temperature under a hypoxia ambient atmosphere which is used as DPF, the oxidative degradation of silicon carbide metallurgy group silicon is controlled. As [ damage / namely, / since oxidation resistance is improving in the nature porous body of silicon carbide of this invention / in generation of heat by oxidation reaction of the silicon carbide metallurgy group silicon at the time of filter playback etc. / a filter ] Moreover, the phase containing oxygen not only exists in the front face of a silicon carbide particle and/or metal silicon, but shows the above-mentioned effectiveness by existing around a front face.

[0026] Furthermore, as for the amount of oxygen contained in the nature porous body of silicon carbide of this invention, it is desirable that it is 0.03 - 15 % of the weight, it is still more desirable that it is 0.5 - 10 % of the weight, and it is desirable that it is especially 1.0 - 8.0 % of the weight. Since it will be in the condition that there is almost no oxide film when the amount of oxygen is less than 0.03 % of the weight, while the silicon carbide or own oxidation reaction of metal silicon becomes easy to occur, for a certain reason, it is not desirable also when destruction of the filter resulting from the dissolution of the metal



silicon by a sour gas etc. occurs. Conversely, when the amount of oxygen exceeds 15 % of the weight, it is not desirable in order for metal silicon to oxidize, to set the bond part of a silicon carbide particle to SiO<sub>2</sub>, to originate in it and for thermal conductivity to fall. In addition, when using the honeycomb structure object of this invention as DPF, the viewpoint which avoids the local temperature rise at the time of filter playback to the thermal conductivity should just be 10 or more W/mK in general.

[0027] Moreover, in the nature porous body of silicon carbide of this invention, it is desirable that the phase containing oxygen is SiO<sub>2</sub> of an amorphous substance and/or a crystalline substance or SiO. By having the phase which consists of these presentations on the outskirts of a front face or the outskirts of a silicon carbide particle and/or metal silicon, improvement in oxidation resistance, acid resistance, particulate-proof reactivity, and thermal shock resistance is made effectively.

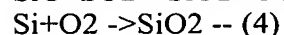
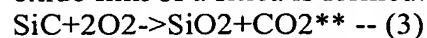
[0028] In addition, when the reinforcement is set to A (MPa) and Young's modulus is set to B (GPa), as for the nature porous body of silicon carbide of this invention, it is desirable to satisfy the relation of  $A/B \geq 1.3$ , it is still more desirable to satisfy the relation of  $A/B \geq 1.4$ , and especially its thing for which the relation of  $A/B \geq 1.45$  is satisfied is desirable. When A/B is less than 1.3, since it is inferior to thermal shock resistance, it is not desirable. That is, the nature porous body of silicon carbide of this invention specified in the numerical range concerned is excellent in thermal shock resistance.

[0029] On the other hand, the honeycomb structure object concerning this invention is characterized by consisting of nature porous bodies of silicon carbide of this invention mentioned above. The honeycomb structure object concerned has the outstanding oxidation resistance, acid resistance, particulate-proof reactivity, and thermal shock resistance reflecting the property of the nature porous body of silicon carbide which is the component. Furthermore, since the honeycomb structure object of this invention is not the cylinder-like-object-with-base-like object of a thick wall as shown in JP,61-13845,B or JP,61-13846,B but a porous honeycomb structure object, the particulate discharged from a diesel power plant can be used for it under high SV conditions as DPF for carrying out uptake removal, catalyst support, etc.

[0030] Next, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention is explained. In manufacturing the nature porous body of silicon carbide of this invention, first, metal silicon and an organic binder are added in a silicon carbide particle raw material, it mixes in it, and preparation powder is obtained. Or in using a configuration as a honeycomb structure object, metal silicon and an organic binder are added in a silicon carbide particle raw material, and it mixes and kneads in it, and obtains the plastic matter for shaping. In addition, although there is a case containing the impurity of minute amounts, such as Fe, aluminum, and calcium, in the raw material used for silicon carbide particle metallurgy group silicon, you may use it as it is and what performed and refined chemical processing of chemical washing etc. may be used. Moreover, when using a honeycomb structure object as a filter, an ostomy agent may be added at the time of preparation of a plastic matter in order to raise porosity.

[0031] After fabricating said preparation powder or plastic matter including predetermined configurations, such as a honeycomb configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid in an oxygen content ambient atmosphere and removing the organic binder in a Plastic solid (cleaning), the nature porous body of silicon carbide which has the predetermined configuration of coming to form the phase containing oxygen on the front face of a silicon carbide particle and metal silicon or the outskirts of it can be manufactured by performing this baking.

[0032] Therefore, like the above, by carrying out temporary quenching in an oxygen content ambient atmosphere, oxidation reaction advances according to for example, the following type (3) or (4), and the oxide film of a silica is formed.



[0033] Next, another example of the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention is explained. Namely, said preparation powder or plastic matter is fabricated including predetermined configurations, such as a honeycomb configuration. Also by performing this baking and heat-treating in an oxygen content ambient atmosphere further, after carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in a Plastic solid (cleaning) The nature porous body of silicon carbide which has the predetermined configuration of coming to form the phase containing oxygen on the front face of a silicon carbide particle and metal silicon or the outskirts of it can be manufactured.

[0034] In addition, in the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention, as for heat treatment carried out under said oxygen content ambient atmosphere, it is desirable to consider as 500-1400 degrees C, it is still more desirable to consider as 550-1350 degrees C, and it is still

more desirable to consider as 600-1300 degrees C. In the case of less than 500 degrees C, formation of the phase containing oxygen is inadequate, and conversely, when exceeding 1400 degrees C, since it may become close to the melting point of metal silicon and a predetermined configuration may be unable to be maintained, it is not desirable. Therefore, according to the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention specified to the temperature requirement concerned, it is possible to form the phase containing oxygen on the front face of a silicon carbide particle and metal silicon effectively.

[0035] Next, still more nearly another example of the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide concerning this invention is explained. That is, after fabricating said preparation powder or plastic matter including predetermined configurations, such as a honeycomb configuration, carrying out temporary quenching of the acquired Plastic solid and removing the organic binder in a Plastic solid (cleaning), this baking is performed and the coat of the front face of said silicon carbide particle which constitutes a Plastic solid, and said metal silicon is carried out using the solution which contains silicon and oxygen further. Subsequently, by heat-treating, the nature porous body of silicon carbide which has the predetermined configuration of coming to form the phase containing oxygen on the front face of a silicon carbide particle and metal silicon or the outskirts of it can be manufactured. Therefore, the nature porous body of silicon carbide made into the purpose can be manufactured also by using the coat liquid which contains silicon and oxygen by oxidation reaction unlike the technique of preparing the phase containing oxygen.

[0036] What uses for example, a silicon alkoxide, a silica sol, or water glass as a principal component can be used for the liquid containing silicon and oxygen used at this time, and these may be mixed and used for it if needed. Moreover, what is necessary is just to perform heat treatment after a coat for 10 minutes to four weeks at 50 degrees C - 1400 degrees C. The thickness of the phase containing the oxygen to prepare is controllable suitably by adjusting the silicon concentration of a liquid by carrying out a coat. Or it is also possible by repeating the immersion and desiccation to a liquid and performing them to thicken thickness of a phase. Furthermore, the thickness of a phase is controllable also by adjusting the rate which takes out a coat-ed object out of a liquid.

[0037] Moreover, in the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention, it is desirable to carry out heat treatment carried out after carrying out the coat of the front face of the silicon carbide particle after this baking and metal silicon at 50-1400 degrees C, it is still more desirable to carry out at 100-1300 degrees C, and it is still more desirable to carry out at 150-1200 degrees C. In the case of less than 50 degrees C, since long duration may be taken to fully form the phase containing oxygen in the front face of a silicon carbide particle and metal silicon, it may become close to the melting point of metal silicon when exceeding 1400 degrees C conversely and a predetermined configuration may be unable to be maintained, it is not desirable. Therefore, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention specified to the temperature requirement concerned can form the phase containing oxygen on the front face of a silicon carbide particle and metal silicon effectively.

[0038] In addition, as for temporary quenching, in the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention, it is desirable to carry out at temperature lower than the temperature which metal silicon fuses. You may once hold at the predetermined temperature of about 150-700 degrees C, and to below 50 degrees C / hr, a programming rate may be made late and, specifically, may carry out temporary quenching in a predetermined temperature region. Moreover, about the technique once held at predetermined temperature, with the class and amount of an organic binder which were used, maintenance or maintenance with the two or more temperature level of only a 1 temperature level is sufficient, and in holding with the two or more temperature level further, even if the same, you may change the holding time mutually. Moreover, between a certain 1 temperature-province regions may be similarly made late about the technique of making a programming rate late, or you may make it late among the two or more division, and, in between the two or more [ further ] division, a rate may be mutually changed also as the same.

[0039] Metal silicon needs to become soft in order to obtain the organization where the fireproof particle was combined with metal silicon. Since the melting point of metal silicon is 1410 degrees C, as for the burning temperature in the case of this baking, it is desirable to consider as 1410 degrees C or more. The still more nearly optimal burning temperature is determined from a microstructure or a characteristic value. However, since association which evaporation of metal silicon advanced at the temperature exceeding 1600 degrees C, and minded metal silicon becomes difficult, as a burning temperature, 1410-1600 degrees C is suitable, and 1420-1580 degrees C is desirable.

[0040] In addition, although the sintered compact of high thermal conductivity is obtained in order to combine the manufacture approach using the recrystallizing method shown in aforementioned JP,6-

182228,A and JP,2000-218165,A by silicon carbide particles Since it sinters by the evaporation condensation device in which it stated previously, in order to evaporate silicon carbide A burning temperature higher than the manufacture approach of this invention is needed, and in order to obtain a practically usable silicon carbide sintered compact, it is usually necessary to calcinate at least 1800 degrees C or more at an elevated temperature 2000 degrees C or more. On the other hand, the point that the silicon carbide particle which is a component has combined the nature porous body of silicon carbide concerning this invention through the metal silicon which is similarly a component completely differs from the above-mentioned conventional silicon carbide sintered compact. That is, since metal silicon is functioning as a binding material, when reinforcement of the nature porous body of silicon carbide is set to A (MPa) and Young's modulus is set to B (GPa), the formula relation of  $A/B \geq 1.3$  is attained. That is, in the above-mentioned conventional silicon carbide sintered compact, since the formula relation of  $A/B \geq 1.3$  will be attained, the nature porous body of silicon carbide concerning this invention and its manufacture approach can offer the nature porous body of silicon carbide excellent also in thermal shock resistance, and the honeycomb structure object which makes it a component at a list while consideration is made also about the manufacturing cost.

[0041]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0042] (Example 1) SiC raw material powder with a mean particle diameter of 32.6 micrometers and metal Si powder with a mean particle diameter of 4 micrometers were blended so that it might become the presentation of 80:20 by the weight ratio, and the methyl cellulose 6 weight section, the surfactant 2.5 weight section, and the water 24 weight section were added as an organic binder to this powder 100 weight section, it mixed and kneaded to homogeneity, and the plastic matter for shaping was obtained. The obtained plastic matter was fabricated with the extruding press machine in 0.43mm in the outer diameter of 45mm, die length of 120mm, and septum thickness, and the honeycomb configuration of cel consistency 100 cel / square inch (16 cels / cm<sup>2</sup>).

[0043] In the non-oxidizing atmosphere which decompressed this honeycomb Plastic solid after performing temporary quenching for cleaning at a hypoxia ambient atmosphere and 550 degrees C for 3 hours, baking of 2 hours was performed at 1450 degrees C, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity. Moreover, when the crystal phase was identified in the X diffraction, consisting of SiC, Si, and slight SiO<sub>2</sub> was checked.

[0044] (Example 2) Shaping was performed like said example 1. The type of gas which carries out a flow as it is after 5-hour maintenance at 550 degrees C while carrying out the flow of the air for this honeycomb Plastic solid was changed to Ar, the temperature up was carried out to 1100 degrees C, and temporary quenching for cleaning was performed. Then, in Ar ambient atmosphere, baking of 2 hours was performed at 1450 degrees C, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity. Moreover, when the crystal phase was identified in the X diffraction, consisting of SiC, Si, and SiO<sub>2</sub> was checked.

[0045] (Examples 3-9) Shaping was performed like said example 1. In the non-oxidizing atmosphere which decompressed this honeycomb Plastic solid after performing temporary quenching for 3-hour cleaning at 550 degrees C in a hypoxia ambient atmosphere, baking of 2 hours was performed at 1450 degrees C, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity.

[0046] Next, heat treatment was performed for this sintered compact at 1000-1300 degrees C into atmospheric air for 2 to 24 hours. In addition, when it is before and after heat treatment, and is changeless to honeycomb structure also macro-wise and in micro and the crystal phase after processing was identified in the X diffraction, consisting of SiC, Si, and SiO<sub>2</sub> was checked.

[0047] (Examples 10-15) Shaping was performed like said example 1. After performing temporary quenching for 3-hour cleaning for this honeycomb Plastic solid at 550 degrees C in a hypoxia ambient atmosphere, in the non-oxidizing atmosphere, baking of 2 hours was performed at 1450 degrees C, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity.

[0048] Next, heat treatment was performed for this sintered compact at 1000-1300 degrees C into atmospheric air for 2 to 24 hours. In addition, when it is before and after heat treatment, and is changeless to honeycomb structure also macro-wise and in micro and the crystal phase after processing was identified in the X diffraction, consisting of SiC, Si, and SiO<sub>2</sub> was checked.

[0049] (Examples 16 and 17) Even baking was performed like said examples 3-9, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity. Next, the coat of the silica sol was

carried out to the sintered compact by being immersed in a silica sol (4 % of the weight or 20% of the weight of SiO<sub>2</sub>), and taking out this sintered compact slowly. Then, heat treatment was performed at 750 degrees C in atmospheric air for 1 hour, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by the porosity which performed silica coat processing.

[0050] When this sintered compact is before and after silica coat processing, and it is changeless to honeycomb structure also macro-wise and in micro and the crystal phase after processing was identified in the X diffraction, consisting of SiC, Si, and SiO<sub>2</sub> was checked.

[0051] (Example 1 of a comparison) Shaping was performed like said example 1. The non-oxidizing atmosphere which decompressed this honeycomb Plastic solid performed baking of 2 hours at 1450 degrees C as it was after 5-hour maintenance by 550 degrees C, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity. Moreover, when the crystal phase was identified in the X diffraction, consisting of SiC and Si was checked.

[0052] (Example 2 of a comparison) Even baking was performed like said examples 10-15, and the silicon carbide sintered compact of honeycomb structure was produced by porosity. Next, heat treatment was performed for this sintered compact at 1410 degrees C into atmospheric air for 4 hours. In addition, when it is before and after heat treatment, and is changeless to honeycomb structure also macro-wise and in micro and the crystal phase after processing was identified in the X diffraction, consisting of SiC and SiO<sub>2</sub> was checked.

[0053] (Physical property trial) The test piece was cut down about each sintered compact produced in the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1 and 2 of a comparison, and the amount of oxygen was measured with inert gas fusion and an infrared absorption method. Moreover, about said test piece, reinforcement was measured by the three-point bending test under room temperature conditions, Young's modulus was measured from the relation between a load and the amount of displacement by the static-modulus examining method using the material testing machine, and reinforcement / Young's modulus ratio was computed. furthermore, a laser flash method -- thermal conductivity -- moreover, the acid elution volume was measured and computed, respectively from the weight change when being immersed in a sulfuric acid at 80 degrees C 10% of the weight for 50 hours, and the result was shown in Table 1. In addition, among Table 1, "the characteristic process of the manufacture approach" is a process which forms the phase which contains oxygen about examples 1-17 and the example 2 of a comparison, and is temporary quenching and a baking process about the example 1 of a comparison.

[0054] Moreover, the temperature up of said test piece was carried out to 1400 degrees C to the bottom of the circulation ambient atmosphere of a high grade helium as the bottom of a hypoxia ambient atmosphere, and visual observation of volatilization and oxidation reactivity of Si was carried out. in addition -- if oxidation of metal silicon takes place, in order to discolor the criterion at this time white, when a test piece discolored white, the reaction occurred -- judging -- "-- it is -- " -- when it did not discolor, it judged that a reaction did not occur and the result was shown in Table 1 as "nothing." Moreover, the graph which plotted the thermal conductivity to the amount of oxygen contained in a honeycomb structure object at drawing 2 in the graph which plotted the reinforcement / Young's modulus ratio to the amount of oxygen contained in a honeycomb structure object at drawing 1 was shown.

[0055]

[Table 1]

	製造方法の特徴的プロセス	酸素量[wt%]	強度[MPa]/ヤング率 [GPa] 比	酸溶出量 [wt%]	熱伝導率 [W/mK]	Siの揮発および酸化反応
実施例1	低酸素雰囲気仮焼	0.03	1.3	0	17	なし
実施例2	空気フロー仮焼	1.4	1.5	0	14	なし
実施例3	焼成後熱処理: 1000℃×2hr	0.5	1.7	0	13	なし
実施例4	焼成後熱処理: 1000℃×6hr	1.3	1.7	0	15	なし
実施例5	焼成後熱処理: 1100℃×6hr	1.6	1.6	0	14	なし
実施例6	焼成後熱処理: 1200℃×6hr	2.8	1.5	0	15	なし
実施例7	焼成後熱処理: 1200℃×12hr	3.4	1.5	0	19	なし
実施例8	焼成後熱処理: 1200℃×24hr	5.5	1.5	0	12	なし
実施例9	焼成後熱処理: 1300℃×6hr	4.5	1.7	0	15	なし
実施例10	焼成後熱処理: 1000℃×6hr	3.0	1.7	0	11	なし
実施例11	焼成後熱処理: 1100℃×6hr	3.3	1.8	0	13	なし
実施例12	焼成後熱処理: 1200℃×6hr	4.2	1.6	0	11	なし
実施例13	焼成後熱処理: 1200℃×12hr	5.8	1.9	0	11	なし
実施例14	焼成後熱処理: 1200℃×24hr	9.4	1.8	0	10	なし
実施例15	焼成後熱処理: 1300℃×6hr	5.6	1.8	0	11	なし
実施例16	コート溶液組成: SiO <sub>2</sub> 20wt%	1.0	1.6	0	14	なし
実施例17	コート溶液組成: SiO <sub>2</sub> 4wt%	0.54	1.5	0	16	なし
比較例1	減圧仮焼・焼成	<0.01 *1	1.2	0.2	17	あり
比較例2	焼成後熱処理: 1410℃×4hr	19.0	1.8	0	3	なし

\* 1 : 検出限界以下

[0056] As shown in Table 1, oxidation resistance improved by preparing the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of a silicon carbide particle and/or metal silicon. Moreover, reinforcement / Young's modulus ratio also improved so that Table 1 and drawing 1 might show. In addition, from Table 1, it can check that it is that satisfactory irrespective of the amount of oxygen contained in a honeycomb structure object about acid resistance.

[0057] On the other hand, thermal conductivity tends to fall with the increment in the amount of oxygen contained in a honeycomb structure object so that clearly from Table 1 and drawing 2. When the amount of oxygen was less than 0.03 % of the weight, since it will be in the condition that there is almost no oxide film, the silicon carbide or own oxidation reaction of metal silicon occurred, and the dissolution in an acid solution was also checked with the minute amount. On the contrary, when the amount of oxygen contained in a honeycomb structure object exceeded 15 % of the weight, decline in thermal conductivity was checked. Metal silicon oxidizes and this is considered to originate in the bond part of a silicon carbide particle having been set to SiO<sub>2</sub>.

[0058] Furthermore, in order that reinforcement / Young's modulus ratio may exceed 1.5 when the amount of oxygen contained in a honeycomb structure object is 0.5 % of the weight or more if the reinforcement / Young's modulus ratio shown in drawing 1 are observed, as for the amount of oxygen concerned, it is still more desirable that it is 0.5 % of the weight or more. On the contrary, as shown in drawing 2, when the amount of oxygen concerned exceeds 15 % of the weight, metal silicon oxidizes, and it is thought that thermal conductivity fell by the bond part of silicon carbide particles being set to SiO<sub>2</sub>. Here, since the thermal stress generated when it uses as DPF that thermal conductivity is 10 or less W/mK becomes remarkably large, there is a possibility that faults, such as breakage of a honeycomb structure object, may occur. Therefore, as for the amount of oxygen concerned, it is still more desirable that it is 10 or less % of the weight.

[0059]

[Effect of the Invention] As explained above, though the fireproof particle like a silicon carbide particle is included, since it can be made to sinter with a comparatively low burning temperature at the time of the manufacture, the nature porous body of silicon carbide and honeycomb structure object of this invention can improve [ yield's ] while holding down a manufacturing cost, and can be offered cheaply. Moreover, since it has the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of a silicon carbide particle and/or this metal silicon [ while having the high heat conductivity, when the improvement in oxidation resistance, acid resistance, particulate-proof reactivity, thermal shock resistance, etc. is made, for example, it is used for DPF ] Even if it burns the particulate deposited for filter playback, since it is a porous honeycomb structure object further, by not producing local generation of heat which damages a filter It can be suitably used also under high SV conditions as a filter, catalyst support, etc. for motor exhaust

purification. Furthermore, the manufacture approach of the nature porous body of silicon carbide of this invention can form the phase containing oxygen on the outskirts of a front face or the outskirts of a silicon carbide particle and/or this metal silicon suitably according to a predetermined process and predetermined conditions.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

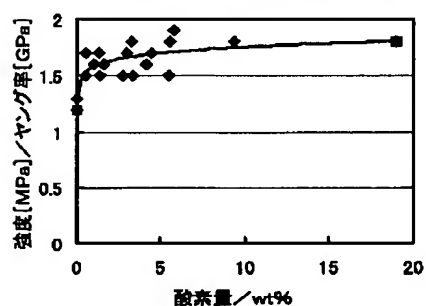
---

DRAWINGS

---

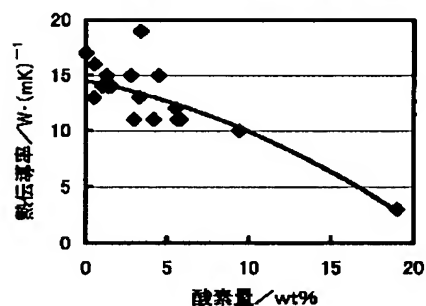
[Drawing 1]

酸素量に対する強度／ヤング率比の変化



[Drawing 2]

酸素量に対する熱伝導率の変化



---

[Translation done.]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**